

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181331

(P2001-181331A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

4 J 0 2 8

C 0 8 G 10/00

C 0 8 G 10/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平11-370502

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉村健司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

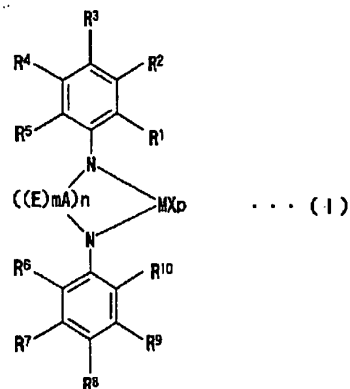
【解決手段】本発明に係るオレフィン重合用触媒は

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

(B) 周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物と、(C) 有機金属化合物とからなることを特徴としている。

【0008】

【化2】

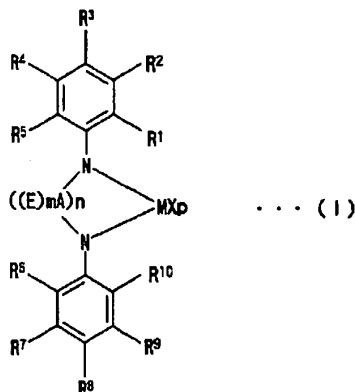


【0009】(式中、Mは遷移金属原子を示し、R¹～R¹⁰は、炭化水素基などを示し、mは、0～2の整数、nは、1～5の整数、Aは、周期表第13～16族の原子を示し、Eは、酸素、ハロゲンなどの元素を有する置換基し、pは、Mの価数を満たす数、Xは、炭化水素基などを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) 周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物と、(C) 有機金属化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、また $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、mは、0～2の整数を示し、nは、1～5の整数を示し、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、Eで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

【請求項2】周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物(B)が、下記一般式(II)で表されるイオン性化合物である請求項1に記載のオレフィン重合

用触媒；



(式中、sは、1～4の整数を示し、 $[Q]^{s+}$ はs価のカチオンを示し、Wは、周期表第17族の原子を示し、Yは、周期表第16族の原子を示し、rは、3または4を示し、tは、 $0 \leq t < s$ の整数を示し、Zは、水素原子またはハロゲン原子を示す。)

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、プロピレン重合体、エチレン・プロピレン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム触媒などが知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒として幾何拘束型触媒を含め、メタロセン系触媒などのシングルサイト触媒が知られており、これらの触媒と、アルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物やトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのホウ素原子を含む化合物とを併用すると高活性を発揮することが一般に知られている。

【0004】このような状況のもとメタロセン化合物などと併用することにより触媒性能を発揮するような共触媒成分の出現が望まれている。

【0005】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうるようなオレフィン重合用触媒の出現が望まれている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

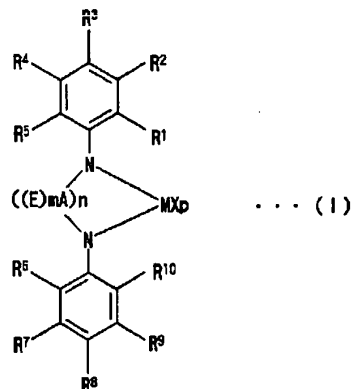
【0007】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) 周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性

化合物と、(C) 有機金属化合物とからなることを特徴としている。

【0008】

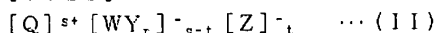
【化2】



【0009】(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、R¹～R⁵のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつR⁶～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、またR¹～R⁵で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、R⁶～R¹⁰で示される基のうちの2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、mは、0～2の整数を示し、nは、1～5の整数を示し、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、Eで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0010】周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物(B)としては、下記一般式(II)で表されるイオン性化合物がある。

【0011】



(式中、sは、1～4の整数を示し、[Q]^{s+}はs価の

カチオンを示し、Wは、周期表第17族の原子を示し、Yは、周期表第16族の原子を示し、rは、3または4を示し、tは、0≤t<sの整数を示し、Zは、水素原子またはハロゲン原子を示す。)

【0012】本発明に係るオレフィンの重合方法は、上記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0013】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0014】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0015】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 遷移金属化合物と、(B) イオン性化合物と、(C) 有機金属化合物とから形成されている。

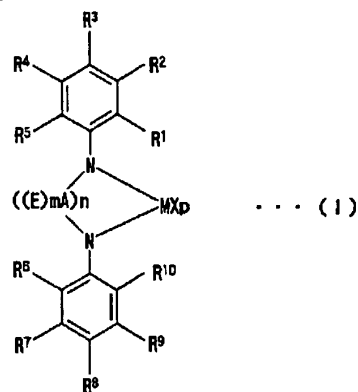
【0016】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A) 遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0017】

【化3】



【0018】式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

【0019】R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。ただし、R¹～R⁵のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつR⁶～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。

【0020】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭

素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ベンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6~20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1~20のアルキル基、前記炭素原子数が6~20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0021】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0022】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0023】エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

【0024】アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

【0025】スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルフォンアミド、*N*-メチルフェニルスルフォンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルフォンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

【0026】また $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

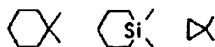
【0027】 m は、0~2の整数である。 n は、1~5の整数である。 A は、周期表第13~16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、イオウ原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子、窒素原子またはケイ素原子であることが好ましい。また、 A が窒素原子、酸素原子、リン原子、イオウ原子などの非共有電子対を有する原子の場合には、 A は M に配位していてもよい。 n が2以上の場合には、複数の A は、互いに同一でも異なってもよい。

【0028】 E は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。 E で示される基が複数存在する場合は、 E で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また E で示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0029】このような $-(E_n)A_n-$ で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-C(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)(Ph)-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Me)_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(nPr)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(nBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(iBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(sBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(cPen)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(cHex)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Ph)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(Et)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iPr)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(tBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(Ph)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iPr)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Me)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Et)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(nBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Ph)_2CH_2-$ 、 $-CH(Me)CH_2CH(Me)-$ 、 $-CH(Ph)CH_2CH(Ph)-$ 、 $-Si(Me)_2OSi(Me)_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-Si(Me)_2CH_2CH_2Si(Me)_2-$ 、

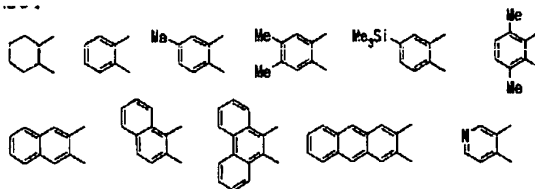
【0030】

【化4】



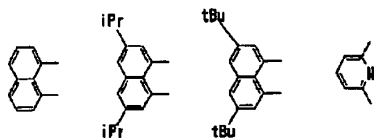
【0031】

【化5】



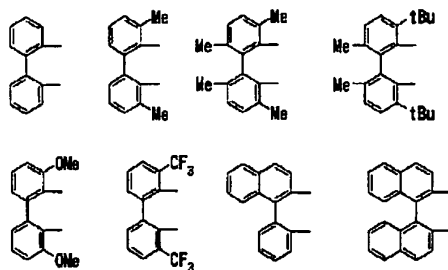
【0032】

【化6】



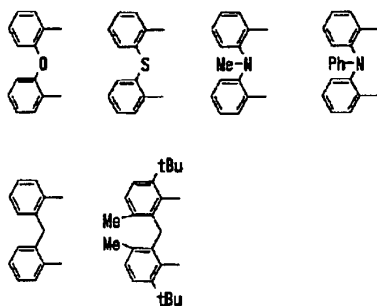
【0033】

【化7】



【0034】

【化8】



などのような基が挙げられる。

【0035】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【0036】pは、Mの価数を満たす数であり、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原

子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0037】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0038】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0039】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0040】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチル

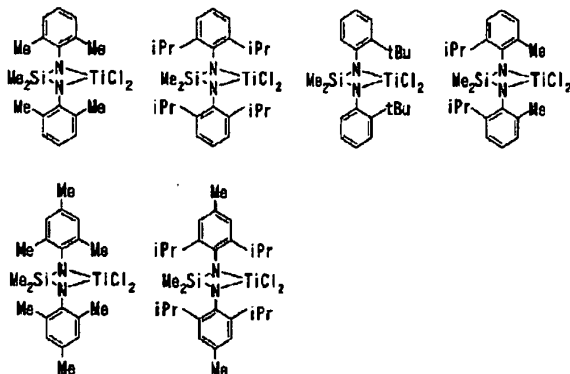
シリル、ジフェニルシリルなどの炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ

る。

【0041】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

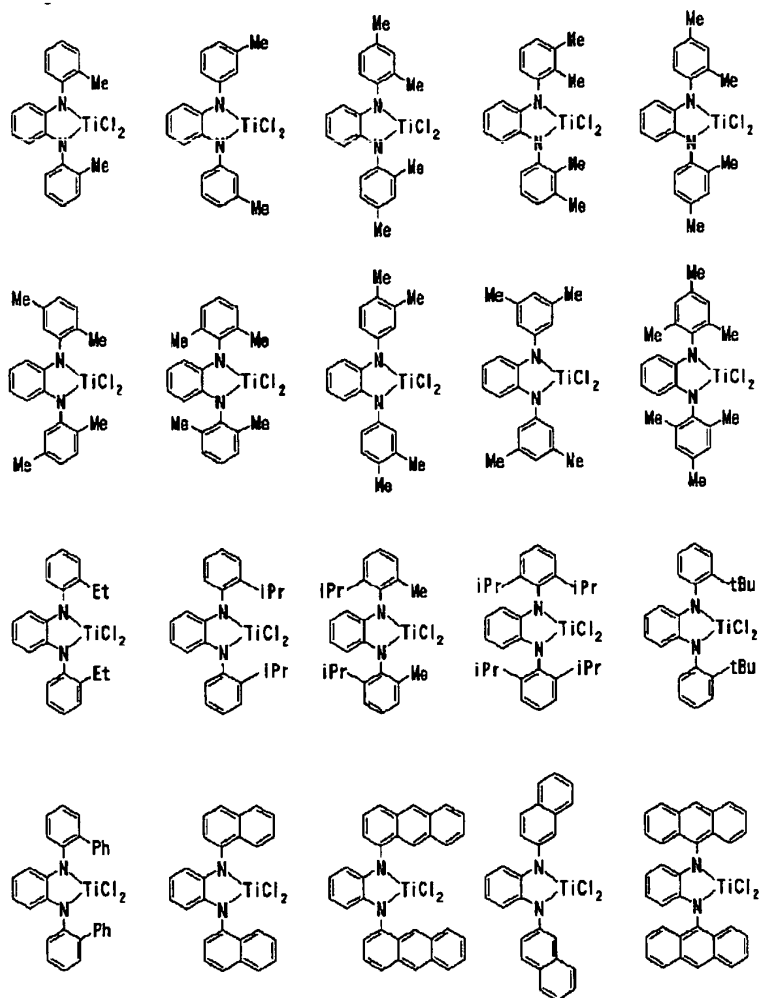
【0042】

【化9】



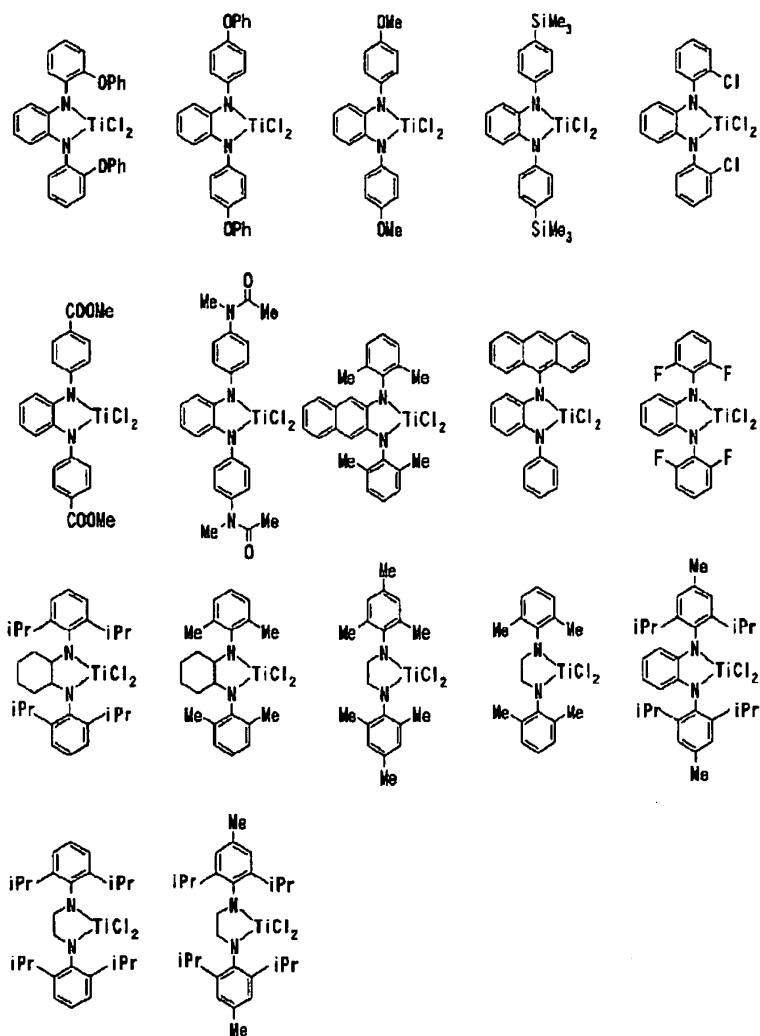
【0043】

【化10】



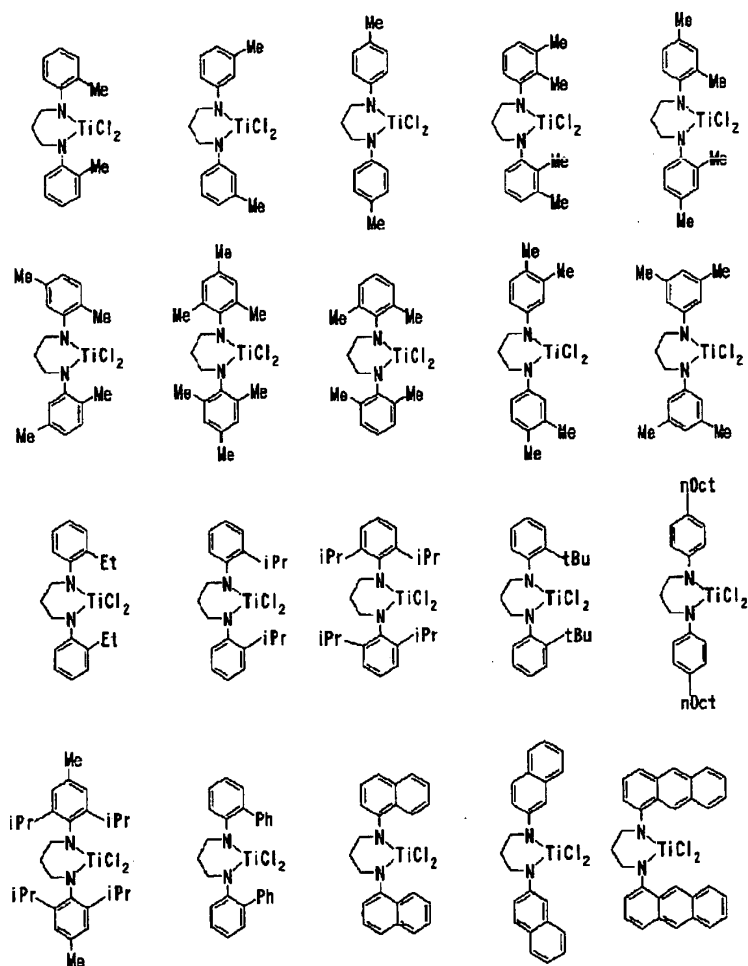
【0044】

【化11】



【0045】

【化12】

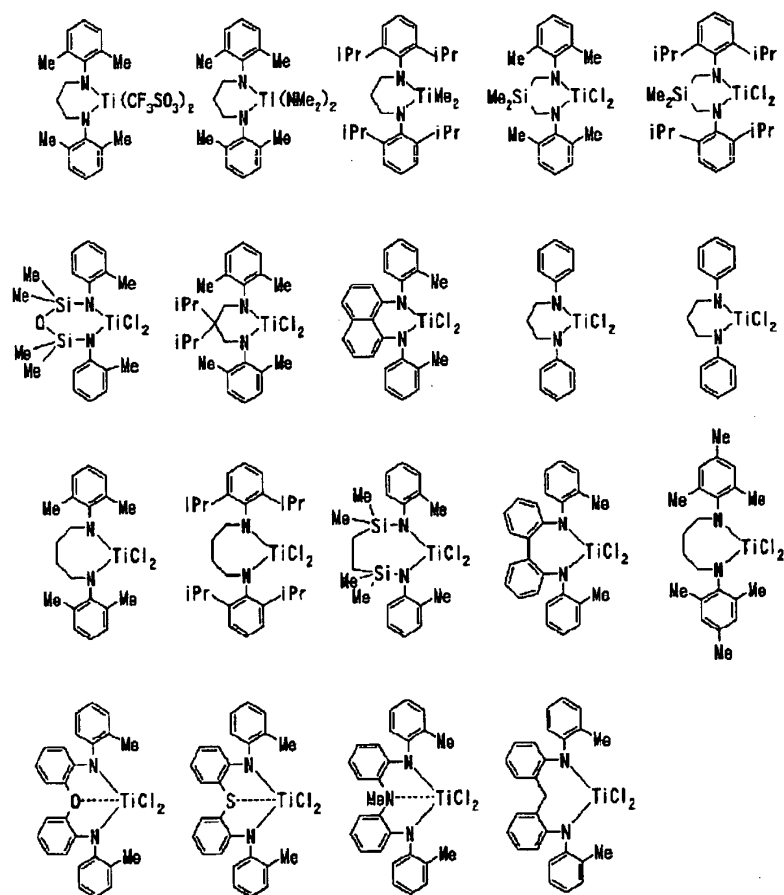


【0046】

【化13】

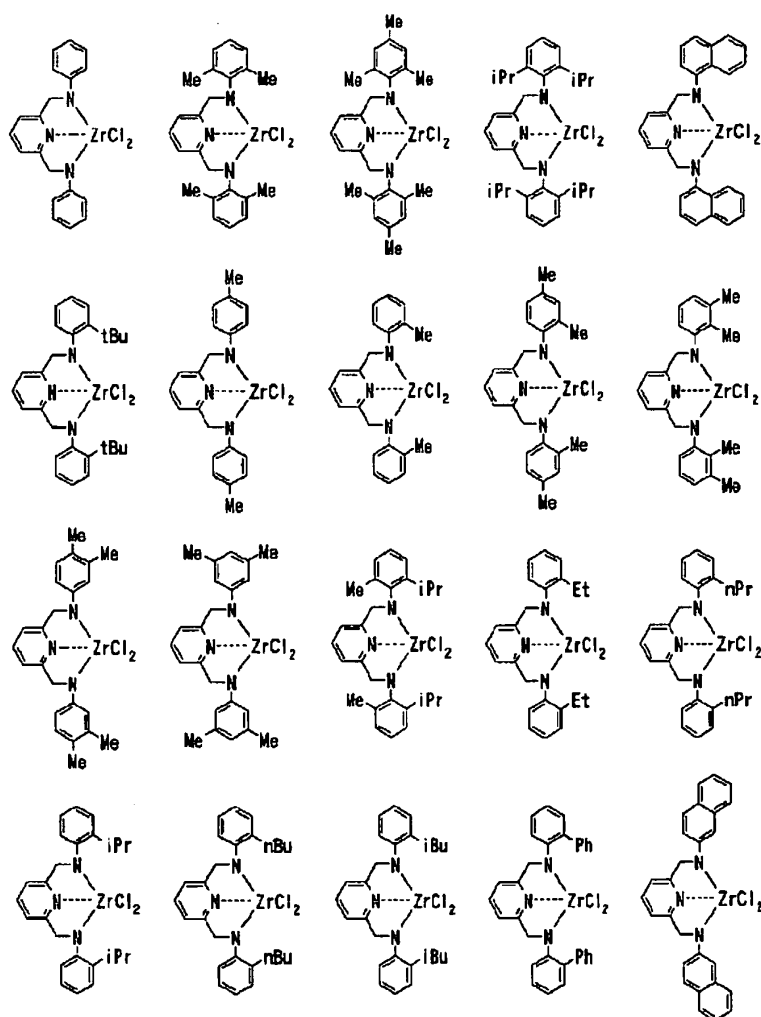


【0047】



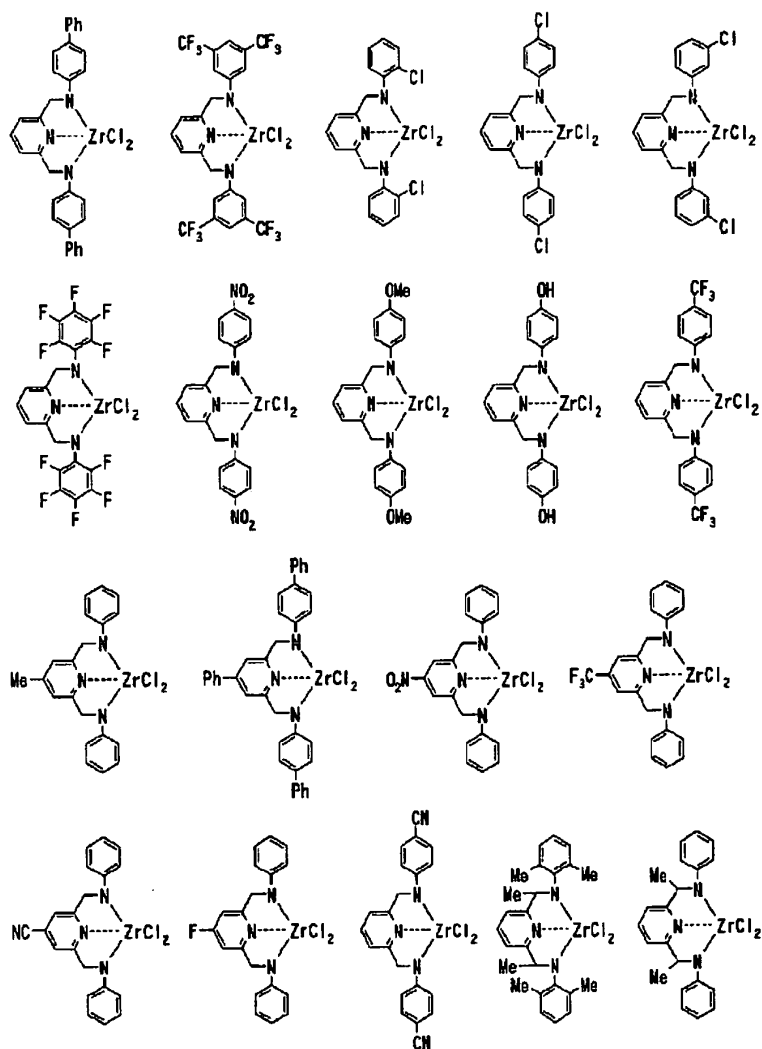
【0048】

【化15】



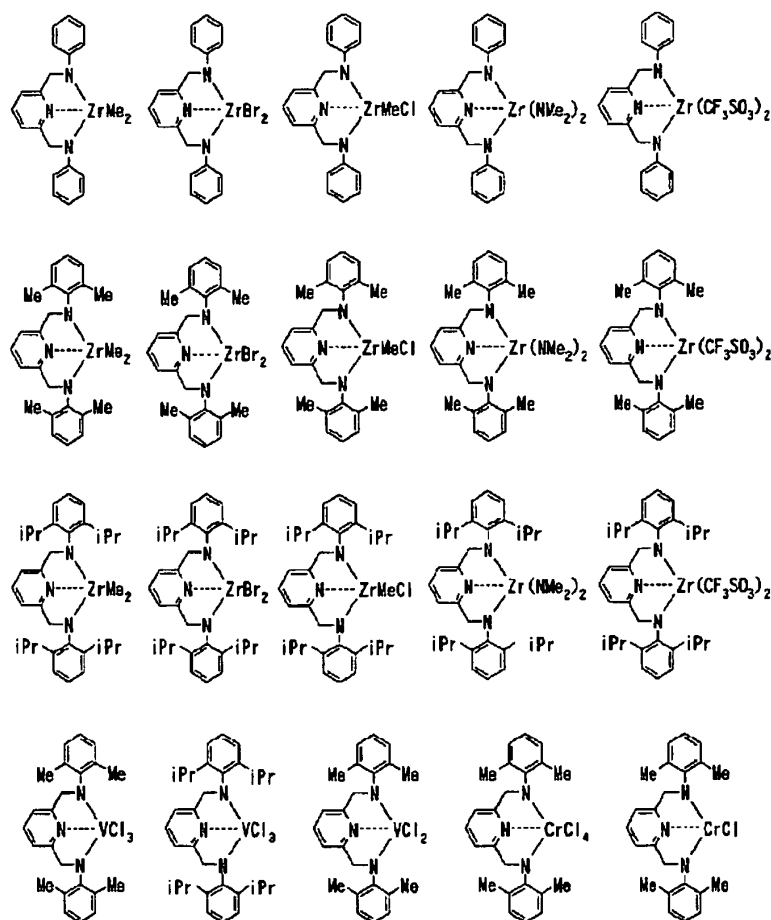
【0049】

【化16】



【0050】

【化17】



【0051】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、ジルコニウムをチタン、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをタンタル、ニオブに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】(B)イオン性化合物

本発明で用いられる(B)イオン性化合物は、周期表第16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物である。

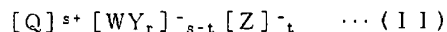
【0053】周期表第16族の原子として具体的には、酸素原子、イオウ原子、セレン原子などが挙げられ、酸素原子が好ましい。周期表第17族の原子として具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。以下に、周期表第

16族の原子および周期表第17族の原子を必須成分とするアニオンクラスターを含むイオン性化合物(B)の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0054】 $Zn_5(IO_6)_2$ 、 $(UO_2)_2I_2O_9$ 、 $Cd_5(IO_6)_2$ 、 Ag_3IO_5 、 Ag_5IO_6 、 $Ba_5(IO_6)_2$ 。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0055】本発明で用いられる(B)イオン性化合物は、下記一般式(II)で表される化合物であることが好ましい。

【0056】



【0057】式中、sは1~4の整数である。 $[Q]^{s+}$ はs価のカチオンを示し、周期表第1族~第15族の金属カチオン、 H^+ 、 UO_2^{2+} 、 NO_2^+ 、 NO^+ 、 $N_2H_5^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0058】前記周期表第1族~第15族の金属カチオンとして具体的には、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs

$^{+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Th^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Au^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Tl^{+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Bi^{3+} , などが挙げられる。

【0059】前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0060】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのテトラアルキルアンモニウムカチオン；トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオン、 NH_4^{+} , NF_4^{+} などが挙げられる。

【0061】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0062】Wは、周期表第17族の原子を示し、具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、塩素、臭素およびヨウ素が好ましく、塩素が特に好ましい。rは3または4である。Yは、周期表16族の原子を示し、具体的には酸素、イオウ、セレンなどが挙げられ、好ましくは酸素である。

【0063】tは、 $0 \leq t < s$ の整数である。Zは、水素原子またはハロゲン原子を示し、ハロゲン原子として具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。以下に、上記一般式(II)で表されるイオン性化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0064】 $LiClO_3$, $NaClO_3$, $KClO_3$, $RbClO_3$, $CsClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Sr(ClO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $Gd(ClO_3)_3$, $Fe(ClO_3)_2$, $Fe(ClO_3)_3$, $Co(ClO_3)_2$, $Ni(ClO_3)_2$, Cu

$(ClO_3)_2$, $AgClO_3$, $Zn(ClO_3)_2$, $Cd(ClO_3)_2$, $Al(ClO_3)_3$, $TlClO_3$, $Pb(ClO_3)_2$, $N_2H_5ClO_3$ などの塩素酸塩； $LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ca(ClO_4)_2$, $Sr(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $Ce(ClO_4)_3$, $Ce(ClO_4)_4$, $Nd(ClO_4)_3$, $Gd(ClO_4)_3$, $Cr(ClO_4)_3$, $Mn(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_3$, $Co(ClO_4)_2$, $Ni(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_4)_2$, $AgClO_4$, $Zn(ClO_4)_2$, $Cd(ClO_4)_2$, $Al(ClO_4)_3$, $Ga(ClO_4)_3$, $In(ClO_4)_3$, $TlClO_4$, $Pb(ClO_4)_2$, $Bi(ClO_4)_3$, $N_2H_5ClO_4$, NO_2ClO_4 , $NOClO_4$, NF_4ClO_4 , $N(nBu)_4(ClO_4)$ などの過塩素酸塩； $LiBrO_3$, $NaBrO_3$, $KBrO_3$, $RbBrO_3$, $CsBrO_3$, $Mg(BrO_3)_2$, $Ca(BrO_3)_2$, $Sr(BrO_3)_2$, $Ba(BrO_3)_2$, $Y(BrO_3)_3$, $La(BrO_3)_3$, $Ce(BrO_3)_3$, $Pr(BrO_3)_3$, $Nd(BrO_3)_3$, $Sm(BrO_3)_3$, $Gd(BrO_3)_3$, $Dy(BrO_3)_3$, $Ho(BrO_3)_3$, $Tm(BrO_3)_3$, $Co(BrO_3)_2$, $Ni(BrO_3)_2$, $Cu(BrO_3)_2$, $AgBrO_3$, $Zn(BrO_3)_2$, $Cd(BrO_3)_2$, $Al(BrO_3)_3$, $TlBrO_3$, $Pb(BrO_3)_2$, NH_4BrO_3 などの臭素酸塩； $LiIO_3$, $NaIO_3$, KIO_3 , $RbIO_3$, $CsIO_3$, $Mg(IO_3)_2$, $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$, $Ba(IO_3)_2$, $La(IO_3)_3$, $Ce(IO_3)_3$, $Pr(IO_3)_3$, $Nd(IO_3)_3$, $Gd(IO_3)_3$, $Th(IO_3)_4$, $Cr(BrO_3)_3$, $Fe(IO_3)_2$, $Fe(IO_3)_3$, $Co(IO_3)_2$, $Ni(IO_3)_2$, $Cu(IO_3)_2$, $AgIO_3$, $Au(IO_3)_3$, $Zn(IO_3)_2$, $Cd(IO_3)_2$, $Al(IO_3)_3$, $In(IO_3)_3$, $TlIO_3$, $Tl(IO_3)_3$, $Pb(IO_3)_2$, $Pb(IO_3)_4$, $Bi(IO_3)_3$, NH_4IO_3 , $UO_2(IO_3)_2$ などのヨウ素酸塩； KIO_4 , $NaIO_4$, $CsIO_4$, $AgIO_4$, NH_4IO_4 , NF_4IO_4 , $N(nBu)_4(IO_4)$ などの過ヨウ素酸塩。

【0065】なお、上記例示中、nBuはn-ブチル基を示す。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0066】(C)有機金属化合物

本発明で用いられる(C)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0067】

(C-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m$

≤ 3 , n は $0 \leq n < 3$, p は $0 \leq p < 3$, q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0068】(C-1b) 一般式 $M^2AlR^a_3$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0069】(C-1c) 一般式 $R^aR^bM^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdを示す。)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0070】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_nAl(OR^b)_3-m$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_nAlX_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_nAlH_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_nAl(OR^b)_nX_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$, n は $0 \leq n < 3$, q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0071】(C-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、ト

リ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x , y , z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a_{2.5}}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0072】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げる

ことができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0073】前記(C-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$

$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0074】さらにその他にも、(C)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0075】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0076】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0077】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物(A)と、(B)イオン性化合物、(C)有機金属化合物とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(D)を用いることもできる。

【0078】(D)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(D)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては多孔質酸化物、無機ハロゲン化物が好ましい。

【0079】多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0080】なお、上記多孔質酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差つかない。

【0081】このような多孔質酸化物は、種類および製

法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim300\mu m$ 、好ましくは $20\sim200\mu m$ であって、比表面積が $50\sim1000m^2/g$ 、好ましくは $100\sim700m^2/g$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim2.5cm^3/g$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ C$ 、好ましくは $150\sim700^\circ C$ で焼成して用いられる。

【0082】無機ハロゲン化物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ などが用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒で処理したもの、たとえば、無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0083】有機化合物としては、粒径が $10\sim300\mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のオレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびこれらの変成体を例示することができる。

【0084】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物(A)と、イオン性化合物(B)と、有機金属化合物(C)と、必要に応じて微粒子状担体(D)とからなる。図1に、本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

【0085】重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (3) 成分(A)、成分(B)および成分(C)の内、任意の二成分を予め接触させた触媒成分と、残り一成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(A)を微粒子状担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分(B)を微粒子状担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(D)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (7) 成分(A)と成分(C)とを微粒子状担体(D)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を微粒子担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0086】上記の微粒子担体(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

【0087】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0088】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、重合に用いるオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0089】これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。また、重合に用いるオレフィン、脂環族ビニル化合物、芳香族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0090】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。成分(B)は、成分(B)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B)/M〕が、通常0.5～1000、好ましくは0.7～500となるような量で用いられる。成分(C)は、成分(C)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(C)/M〕が、通常1～10000、好ましくは10～5000となるような量で用いられる。

【0091】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0092】このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プ

ロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の α -オレフィン；スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの炭素原子数が4～20の鎖状ポリエン；5-エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエン；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル基含有単量体、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン含有オレフィンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0093】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭いオレフィン(共)

重合体を得ることができ、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0094】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で分子量分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができ、2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

【0095】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

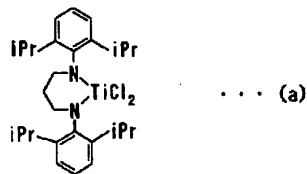
【0096】

【実施例1】[予備接触触媒(a-1)の調製]十分に窒素置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これに下記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を5μmol、過塩素酸マグネシウム(Mg(ClO₄)₂)を5μmol装入して室温で3時間攪拌し予備接触触媒(a-1)を調製した。

【重合】十分に窒素置換した内容積200mlのガラス製オートクレーブにヘプタン60ml、次いで1-ヘキセンを40ml装入し、エチレンを10リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させた。これに、トリイソブチルアルミニウムを7.5ミリモル、上記で調製した予備接触触媒(a-1)を全量装入して重合を開始した。エチレンガスを10リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で60分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.52gが得られた。

【0097】

【化18】



【0098】

【実施例2】[予備接触触媒(a-2)の調製]実施例1の予備接触触媒(a-1)の調製において、過塩素酸マグネシウムに代えて、過塩素酸トリフェニルカルベニウム((Ph₃C)(ClO₄))を5μmol用いたこと以外は実施例1と同様にして予備接触触媒(a-2)を調製した。

【重合】実施例1の重合において、予備接触触媒(a-1)に代えて、上記予備接触触媒(a-2)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー0.21gが得られた。

【0099】

【実施例3】[予備接触触媒(a-3)の調製]実施例1の予備接触触媒(a-1)の調製において、過塩素酸マグネシウムに代えて、過ヨウ素酸マグネシウム(Mg(IO₄)₂)を5μmol用いたこと以外は実施例1と同様にして予備接触触媒(a-3)を調製した。

【重合】実施例1の重合において、予備接触触媒(a-1)に代えて、上記予備接触触媒(a-3)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー0.25gが得られた。

【0100】

【実施例4】[予備接触触媒(a-4)の調製]実施例1の予備接触触媒(a-1)の調製において、過塩素酸マグネシウムに代えて、塩素酸銀(AgClO₃)を5μmol用いたこと以外は実施例1と同様にして予備接触触媒(a-4)を調製した。

【重合】実施例1の重合において、予備接触触媒(a-1)に代えて、上記予備接触触媒(a-4)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー0.28gが得られた。

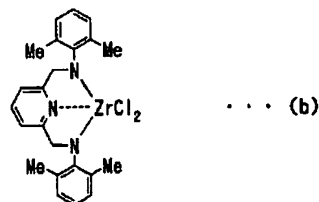
【0101】

【実施例5】[予備接触触媒(a-5)の調製]十分に窒素置換した30mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これに下記式(b)で示される遷移金属化合物(A-2)を10μmol、過塩素酸マグネシウム(Mg(ClO₄)₂)を10μmol装入して室温で3時間攪拌し予備接触触媒(a-1)を調製した。

【重合】十分に窒素置換した内容積1リットルのガラス製オートクレーブにトルエン500mlを装入し、系内をエチレンとプロピレンの混合ガス(エチレン60リットル/時間、プロピレン40リットル/時間)で置換した。次いで系内を70℃とし、トリイソブチルアルミニウムを15ミリモル、上記で調製した予備接触触媒(a-5)を全量装入して重合を開始した。エチレンとプロピレンの混合ガスを連続的に供給し、常圧下、80℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー0.48gが得られた。

【0102】

【化19】



【0103】

【実施例6】[予備接触触媒(a-6)の調製]実施例5の

予備接触触媒(a-5)の調製において、過塩素酸マグネシウムに代えて、過塩素酸トリフェニルカルベニウムを5 μ モル用いたこと以外は実施例5と同様にして予備接触触媒(a-6)を調製した。

〔重合〕実施例5の重合において、予備接触触媒(a-5)に代えて、上記予備接触触媒(a-6)を用いたこと以外は

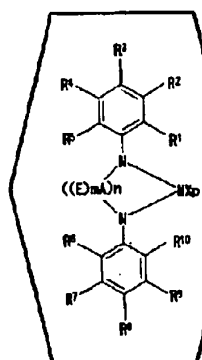
実施例5と同様にしてエチレンとプロピレンとの共重合を行った。その結果、ポリマー0.10 gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属化合物



M: 周期表第3～6族の遷移金属原子

R-R: 水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基など

m: 0～2の整数

n: 1～5の整数

A: 周期表第12～16族の原子

E: 炭素、水素、酸素、窒素、ハロゲン、硫黄などの元素を有する置換基

p: Mの配位数を満たす数

X: 水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基など

(B) アニオンクラスターを含むイオン性化合物

アニオンクラスターを含むイオン性化合物

(C) 有機金属化合物

有機金属化合物

オレフィン

(21) 01-181331 (P2001-1858)

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC01A AC10A
AC20A AC28A BA00A BA01B
BB01B BC01B BC05B BC08B
BC09B BC15B BC16B BC17B
BC18B BC24B BC27B CA14C
CA15C CA16C CB21C CB65C
CB87C EB01 EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB10
EB12 EB13 EB14 EB15 EB16
EB17 EB18 EB21 EB22 EB24
EB25 EC01 GA06

THIS PAGE BLANK (USPTO)